日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

24.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2002年12月25日

REC'D 19 FEB 2004

PCT

WIPO

出 願 番 号 Application Number:

特願2002-375453

[ST. 10/C]:

[JP2002-375453]

出願人

カネボウ株式会社

Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 2月 5日

今井康



【書類名】

特許願

【整理番号】

PKAA-14497

【提出日】

平成14年12月25日

【あて先】

特許庁長官殿

【国際特許分類】

H01M 9/048

【発明者】

【住所又は居所】

山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ株式会社防府工

場内

【氏名】

安東 信雄

【発明者】

【住所又は居所】 山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ株式会社防府工

場内

【氏名】

田崎 信一

【発明者】

【住所又は居所】

大阪府大阪市北区梅田1丁目2番2号 カネボウ株式会

社内

【氏名】

山口 正起

【発明者】

【住所又は居所】

山口県防府市鐘紡町4番1号 カネボウ株式会社防府工

場内

【氏名】

羽藤 之規

【特許出願人】

【識別番号】

000000952

【氏名又は名称】

カネボウ株式会社

【代理人】

【識別番号】

100089118

【弁理士】

【氏名又は名称】

酒井 宏明

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 036711

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蓄電装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも1対の正極および負極を備える蓄電体と、前記正極および負極の外部への接続端子とを備え、前記接続端子の一部を露出させて、少なくとも一部がシールされている外装フィルムで前記蓄電体を密封したフィルム型蓄電装置であって、前記接続端子の露出部が非シール部に位置することを特徴とする、フィルム型蓄電装置。

【請求項2】 前記接続端子の露出部が、端子の内部に形成されている、請求項1に記載のフィルム型蓄電装置。

【請求項3】 前記接続端子の内部露出部がめくら穴である、請求項2に記載のフィルム型蓄電装置。

【請求項4】 前記接続端子の内部露出部が貫通孔である、請求項2に記載のフィルム型蓄電装置。

【請求項5】 前記正極および負極の各接続端子が、同一端子支持体に固定されており、且つ該端子支持体が外装フィルム内面に一体的に固定されていることを特徴とする、請求項1記載のフィルム型蓄電装置。

【請求項6】 正極活物質がリチウムイオン及び/又はアニオンを可逆的に 担持可能な物質であり、負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質 であり、前記負極活物質の単位重量当たりの静電容量が前記正極活物質の単位重 量当たりの静電容量の3倍以上を有し、正極活物質重量が負極活物質重量よりも 大きいことを特徴とする、請求項1から5のいずれか一項に記載のフィルム型蓄 電装置。

【請求項7】 前記蓄電体が正極集電体および負極集電体を備え、各集電体は表裏面に貫通する孔を有しており、負極に対向して位置し電気化学的に負極にリチウムを供給可能な前記リチウム極を備え、充電前の負極にリチウムを予め担持させるリチウム極が蓄電体に設けられたことを特徴とする、請求項6に記載のフィルム型電送装置。

【請求項8】 負極の活物質が、水素原子/炭素原子の原子比が0.50~

0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体である請求項6ま たは7に記載のフィルム型蓄電装置。

【請求項9】 請求項1~8に記載の蓄電装置を搭載した電気機器。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、フィルムで外装されたフィルム型電池に関し、より詳しくは気密性 に優れ、且つコンパクトな設計が可能なフィルム型蓄電装置に関するものである

[0002]

【従来の技術】

近年、導電性高分子、遷移金属酸化物等を正極とし、負極にリチウム金属あるいはリチウム合金を用いた二次電池が、そのエネルギー密度が高いことから、Ni-Cd電池、鉛電池に代わる電池として提案されている。

[0003]

しかしながら、これらの二次電池は、繰り返し充放電を行うと、正極あるいは 負極の劣化による容量低下が大きく、実用には問題が残されている。特に、負極 の劣化は、デントライトと呼ばれるこけ状のリチウム結晶の生成を伴い、充放電 の繰り返しにより終局的にはデントライトがセパレーターを貫通し、電池内部で ショートを引き起こし、場合によっては電池が破裂する等、安全面においても問 題が生じることがあった。

[0004]

そこで、上記の問題点を解決すべく、グラファイト等の炭素材料を負極に用い、正極にLiCoO2等のリチウム含有金属酸化物を用いた電池が提案されている。この電池は、電池組立後、充電することにより正極のリチウム含有金属酸化物から負極にリチウムを供給し、更に放電では負極リチウムを正極に戻すという、いわゆるロッキングチェア型電池であり、負極に金属リチウムを使用せずリチウムイオンのみが充放電に関与することから、リチウムイオン二次電池と呼ばれ、金属リチウムを用いるリチウム電池とは区別されている。この電池は、高電圧

及び高容量、高安全性を有することを特徴としている。

[0005]

上述のようにリチウムイオン二次電池は高容量であり有力な電源として研究され、主にノート型パソコンや携帯電話の主電源として実用化されている。中でも携帯電話は小型化、軽量化が進み、主電源として用いられているリチウムイオン二次電池にも薄型化、軽量化が求められてきた。その結果、角型電池の外装ケースは鉄からアルミニウムへと転換され大幅な軽量化が進んでいる。更に、電池の厚みも4mmや3mmといった薄いものが要求されるようになり、アルミニウムのラミネートフィルムを外装材として用いたフィルム型電池の採用が加速されている。

[0006]

また、環境問題がクローズアップされる中、太陽光発電や風力発電による再生可能エネルギーの貯蔵システムや、電力の負荷平準化を目的とした分散型電源、あるいはガソリン車にかわる電気自動車用の電源(メイン電源と補助電源)の開発が盛んに行われている。これまで自動車の電装設備の電源としては鉛電池が用いられていたが、最近ではパワーウインドウやカーステレオなど車載装置や設備が高性能・高機能化してきたこともあり、エネルギー密度、出力密度の点から新しい電源が求められるようになってきている。これら大型の電池においても従来の円筒型や角型に加えて、より軽量化・コンパクト化を目指したラミネートフィルムタイプのものも開発されつつある。このような形状は家庭に設置されるロードコンディショナーや車戴等のように限られたスペース内に設置しなければならない場合において、電池を配置する場所の制約が受けにくいため省スペース化に有効であり、実用化に向けた検討が進められている。

[0007]

一般的に、フィルム型電池には外装材として外側にナイロンフィルム、中心に アルミニウム箔、そして内側に変性ポリプロピレン等の接着層を有した3層ラミ ネートフィルムが用いられている。ラミネートフィルムは中に入る電極等のサイ ズ、厚みに合わせて深絞りされているのが一般的であり、内部に正極、負極およ びセパレータを積層または捲回したユニットを設置し、電解液を注液した後に2 枚のラミネートフィルムを熱融着等により封止した構成となっている。その際、 ラミネートフィルムの間から電池の外部へ正極端子(主に厚さ数十〜数百μmの アルミニウム箔)および負極端子(主に厚さ数十〜数百μmのニッケル箔)が出 ることになり、ラミネートフィルムの封止は正極端子、負極端子を挟み込んだ状態で融着させる。封止を充分な状態とするため、上述のように端子として薄めの 金属箔を用いたり、端子表面にエッチング処理を施したり、予めシーラントフィ ルムを貼る等の工夫もなされている。

[0008]

また、電池は1セルのみでの使用もあるが、主には複数個組み合わせて使用される。この場合、フィルム型電池を積層し外部に張り出した端子を束ね、端子同士を導通させることになる。

[0009]

図31から図33に、従来のフィルム型電池の具体例を示す。従来のフィルム型電池では、正極集電体(101a)と負極集電体(102a)がそれぞれ正極タブ(101b)と負極タブ(102b)に溶接されている。これら正極タブ(101b)と負極タブ(102b)は二枚の外装フィルムの間から外部へ出され、正極端子、負極端子となる。

[0010]

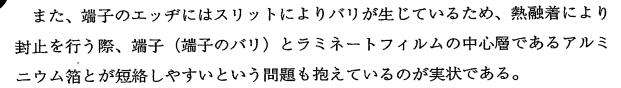
図31から33には従来の一般的な構造を示している。正極集電体(101a)および負極集電体(102a)に溶接した正極リード端子(101b)および 負極リード端子(102b)が直接外部端子として2枚のラミネートフィルムの 間から出る構成となっている。

[0011]

【発明が解決しようとする課題】

上述のようなフィルム型電池またはキャパシタにおいては、二枚の外装フィルムの間に端子が挟まれるため、段差が生じてしまい封止が困難となる。既に商品化されているリチウムイオン二次電池や電気二重層キャパシタのフィルム型電池も、封止に関しては必ずしも十分とはいえないのが実状である。

[0012]



[0013]

一方、前述した電気自動車用電源や風力発電、太陽光発電によるエネルギーを 貯蔵する電源、ロードコンディショナーのような大型電池では高エネルギー密度 ・高出力特性が要求されることから円筒型や角型が検討され、一部実用化されて いるが、フィルム型電池においてはエネルギー密度を高めることは可能であった ものの、高い出力特性を得ることが困難であった。ラミネートフィルムから出る 端子は封止考慮するため上述のような薄い金属箔を用いていており、端子自身の 抵抗が大きく寄与してしまうためである。また、このような端子形状では外部に 張り出した端子の占める体積が大きくなり、実際に自動車等に搭載した場合に余 分なスペースを必要としてしまいエネルギー密度を低下させる原因となっていた

[0014]

上記のような状況の下、本発明は、液漏れ頻度が少なく、内部抵抗の低いフィルム型の蓄電装置を提供することを課題とする。また、本発明は、よりコンパクトに設計可能な蓄電装置を提供することを課題とする。また、本発明は、組電池として使用した場合に顕著な、端子によるエネルギー密度のロスを極力低下させ、高エネルギー密度を有する蓄電装置を提供することを課題とする。

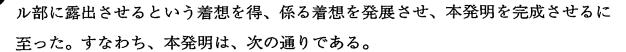
[0015]

さらに、本発明は、充放電特性に優れた有機電解質電池またはキャパシタを提供することを課題とする。また、本発明は、長期に亘って充放電が可能で、安全性に優れた蓄電装置を提供することを課題とする。また、本発明は、製造が容易な蓄電装置を提供することを課題とする。

[0016]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記の課題を解決するために鋭意研究を続けたところ、端子の 配備を、外装フィルムのシール部から露出させるのではなく、セル本体の非シー



[0017]

- [1] 少なくとも1対の正極および負極を備える蓄電体と、前記正極および負極の外部への接続端子とを備え、前記接続端子の一部を露出させて、少なくとも一部がシールされている外装フィルムで前記蓄電体を密封したフィルム型蓄電装置であって、前記接続端子の露出部が非シール部に位置することを特徴とする、フィルム型蓄電装置。
- [2] 前記接続端子の露出部が、端子の内部に形成されている、上記〔1〕に 記載のフィルム型蓄電装置。
- [3] 前記接続端子の内部露出部がめくら穴である、上記〔2〕に記載のフィルム型蓄電装置。
- [4] 前記接続端子の内部露出部が貫通孔である、上記[2]に記載のフィルム型蓄電装置。
- 〔5〕 前記正極および負極の各接続端子が、同一端子支持体に固定されており、且つ該端子支持体が外装フィルム内面に一体的に固定されていることを特徴とする、上記〔1〕に記載のフィルム型蓄電装置。
- [6] 正極活物質がリチウムイオン及び/又はアニオンを可逆的に担持可能な物質であり、負極活物質がリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質であり、前記負極活物質の単位重量当たりの静電容量が前記正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上を有し、正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きく、負極にリチウムを予め担持させるリチウム極を蓄電体が設けられたことを特徴とする、上記[1]から[5]のいずれか一項に記載のフィルム型蓄電装置。
- [7] 前記蓄電体が正極集電体および負極集電体を備え、各集電体は表裏面に 貫通する孔を有しており、負極に対向する位置に設けられ電気化学的に負極にリ チウムを供給可能な前記リチウム極を備える、上記[6]に記載のフィルム型電 送装置。
- [8] 負極の活物質が、水素原子/炭素原子の原子比が0.50~0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体である、上記[6]または[

- 7〕に記載のフィルム型蓄電装置。
- [9] 上記[1]から[8]に記載の蓄電装置を搭載した電気機器。

[0018]

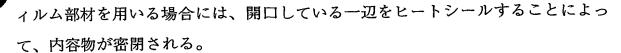
本発明のフィルム型蓄電装置は、フィルムで外装された蓄電装置である。蓄電装置とは、電気エネルギーを蓄積できる装置であり、少なくとも一度は放電可能な装置である。すなわち、電池についていえば一次電池、二次電池の何れも含まれ、さらに、キャパシタも蓄電装置に含まれる。本発明のフィルム型蓄電装置は、少なくとも1対の正極および負極を備える蓄電体と、前記正極および負極の外部への接続端子とを備え、前記接続端子の一部を露出させて、少なくとも一部がシールされている外装フィルムで前記蓄電体は密封されており、前記端子の露出部が非シール部に位置することを特徴とする。

[0019]

すなわち、従来のフィルム電池の接続端子が二枚の外装フィルムの間から外部に現れており、接続端子を挟んだ状態で外装フィルムのシールがなされていたのに対し、本発明のフィルム型蓄電装置では二枚に重ね合わさったフィルムの間には何も挟まっていない。本発明では、電気の入出力口となる接続端子の露出部は、外装フィルムで蓄電体を密封するために封止する部分(すなわちシール部)ではない部分に位置する。従って、外装フィルムによる封止は簡便に行うことができると共に気密性が高く、また接続端子と外装フィルム内に用いられるアルミニウムとの短絡が生じるおそれは極めて低い。

[0020]

外装フィルムでは、少なくとも一部がシールされて、蓄電体などの内容物が密封される。下記実施例および図面に示される例では、外装フィルムとして2枚一組のものを用い、それらを内容物を覆うようにして重ね、重ねた外周部を熱融着することにより、内容物を密封している。実施例等ではシート状のフィルム部材を用い四辺を熱融着させているが、本発明では外装フィルムの形状に特に限定はなく、実施例等に示したシート状のフィルム部材の他、筒状や袋状に予め成形済みのフィルム部材を用いてもよい。筒状成形フィルム部材を用いる場合には、相対向する二辺を熱融着させることによって、内容物が密閉される。また、袋状フ



[0021]

正極および負極の外部への接続端子の露出部がそれぞれ非シール部に位置するということを、正極端子についてより具体的に説明すると、例えば以下の構成となる。外装フィルム面のコーナーに接続端子取り出し用の穴を明け、電池厚みの半分程度のアルミニウム板を内側からその穴を覆うように熱融着等により固定し、その金属面に正極集電体を直接超音波溶接したり、もしくは正極集電体に正極リード端子を溶接した後に接続端子であるアルミニウム板と正極リード端子とが超音波溶接等の手段により溶接が施された構成である。そして、外装フィルム面のコーナーに明けられた穴から外部に露出するアルミニウム板表面に、板を貫通しないネジを切っておくことによりリード線を直接ビス止め等により固定が可能となる。

[0022]

上記構成において、アルミニウム板と外装フィルムのシール部に充分な面積が 確保できれば完全な封止が簡便にできる。また、従来の構成では接続端子として 薄い金属箔を電池内部から取り出しているため、電池内部の電極集電体からリー ド線を取り付ける端子までの距離が長くなり、端子自身の抵抗値が高くなってい た。しかし、上記本発明の構成の場合、アルミニウム板に直接集電体が溶接され ているので、電池内部の電極集電体からリード線までの距離はアルミニウム板の 厚み分しかなく抵抗値は極めて小さい値となる。

[0023]

接続端子の好ましい形態としては、接続端子の露出部が端子の内部に形成されている形態が挙げられる。より具体的には、接続端子の内部露出部が、めくら穴の内面として形成される形態、あるいは、接続端子の内部露出部が、貫通孔の内面として形成される形態などが挙げられる。また、他の好ましい形態として、正極および負極の各接続端子が、同一端子支持体に固定されており、且つ該端子支持体が外装フィルム内面に一体的に固定されている形態が挙げられる。端子支持体を用いることにより端子部分の強度を向上させることができる。なお、正極端

子および負極端子のサイズは特に限定されないが、限られたセル容積内において 充分気密性がとれる範囲で、できるだけ小さい方が容量を確保する上では好まし いが、集電体との接触抵抗(溶接抵抗)を小さくする上では、大きい方が好まし く、設計するセルの特性に応じて適宜選定される。

[0024]

また、本発明の蓄電装置では、上記のように接続端子が外装フィルムの張り合わせ部から突出する形態をとらないので、よりコンパクトに設計可能である。さらに、本発明を蓄電装置の具体的な形態の1つである組電池について適用した場合、電池間の接続は接続端子間をリード線で接続するだけなので、電池外に張り出した端子がなくコンパクトな組電池となる。また、接続端子が、セルの表裏を貫通する貫通孔を備えるものを採用することにより、複数電池を積層させこの貫通孔に銅製の棒を貫通させることにより、組電池にする際の接続を容易に行うことができ、且つ、コンパクト設計が可能となるのである。ただし、電池は並列接続か直列接続かにより積層のさせ方は異なる。なお、本明細書において、蓄電体を外装フィルムで密封した1ユニットを「セル」という場合がある。

[0025]

上記のように本発明は、接続端子による抵抗の増大、エネルギー密度の低下を抑制することができるため、高出力、高容量が求められる蓄電装置について好ましく適用される。具体的には、高出力、高エネルギー密度という特性を有するリチウムイオン蓄電装置などに好適に適用される。

[0026]

「正極」とは、放電の際に電流が流れ出る側の極であり、「負極」とは放電の際に電流が流れ込む側の極をいう。本発明の蓄電装置において用いられる正極活物質および負極活物質としては特に限定されるものではなく、一般に電池あるいはキャパシタに用いられる電極材料を使用することが可能である。本発明の好ましい形態としては、例えば、正極活物質リチウムイオン及び/又はアニオンを可逆的に担持可能な物質、負極活物質にリチウムイオンを可逆的に担持可能な物質を用い、負極活物質の単位重量当たりの静電容量が更極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上を有し、且つ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大き

く、充電前の負極に予めリチウムを担持させるリチウム極を設ける構成をとる形態があげられる。このような形態を採った場合、高電圧且つ高容量の蓄電装置が得られる。なお、本明細書中では、このような構成を有する本発明の一実施形態を、リチウムイオン蓄電装置における第1の実施形態という場合がある。

[0027]

一般的にキャパシタは正極、負極に同じ活物質(主に活性炭)をほぼ同量用いている。正極、負極に用いている活物質はセル組立時には約3Vの電位を有しており、充電することにより正極表面にはアニオンが電気二重層を形成して正極電位は上昇し、一方負極表面にはカチオンが電気二重層を形成して電位が下降することになる。逆に放電時には正極からアニオンが、負極からはカチオンがそれぞれ電解液中に放出され電位はそれぞれ下降、上昇し、3V近傍に戻ってくる。つまり、正極、負極の充放電カーブの形は3Vを境にほぼ線対称になっており、正極の電位変化量と負極の電位変化量はほぼ同じである。また、正極はほぼアニオンのみ、負極はほぼカチオンのみの出入りとなっている。

[0028]

一方、リチウムイオン蓄電装置における第1の実施形態を備える蓄電装置は、 正極にはリチウムイオン及び/又はアニオンを可逆的に担持可能な活物質を用い ており、これは従来の電気二重層キャパシタの正極、負極に用いられている活性 炭であってもよい。そして電解質部にはリチウム塩の非プロトン性有機溶媒溶液 を用い、負極としては正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上の静電 容量を有し、且つ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きく、例えば充電前 の負極にリチウムを予め担持させるリチウム極が蓄電体に設けられ、充電前の負 極に予めリチウムが担持できる設計になっている。本発明の蓄電装置は以下の3 つの機序により高容量化が達成されるのである。

[0029]

まず第一には、正極の単位重量当たりの静電容量に対して大きな単位重量当たりの静電容量を持つ負極を用いたことにより、負極の電位変化量を変えずに負極活物質重量を減らすことが可能となるため、正極活物質の充填量が多くなりセルの静電容量および容量が大きくなるのである。また別の設計によっては、負極の

静電容量が大きいために負極の電位変化量が小さくなり、結果的に正極の電位変化量が大きくなりセルの静電容量および容量が大きくなる。

[0030]

第二には、負極容量として必要な容量を得るために所定量のリチウムを予め負極に担持させることにより、セル組立時の正極電位が約3Vであるのに対して負極電位が3Vよりも低くなることである。

[0031]

当該実施形態において「充電前に負極に予めリチウムが担持」とあるが、これは、蓄電装置の充電を行う前に既に負極にリチウムを担持させていることであり、 充放電により供給されるリチウムを担持させることではない。負極にリチウムを 予め担持させる方法については後述する。

[0032]

電解液が酸化分解するまでセルの電圧を上昇させた場合の電圧は正極電位によりほぼ決定される。通常のセル構成を有する蓄電装置に比較して、リチウムを予め担持させた構成を備えた本発明の蓄電装置の方が耐電圧が高くなるが、これは負極電位が低いためである。言い換えるならば、通常のキャパシタの使用電圧が2.3~2.7 V程度であるのに対し、本発明の上記のような実施形態によれば3 V以上に高く設定でき、エネルギー密度が向上するのである。

[0033]

そして第三としては、負極電位が低いことによる正極の容量増大が挙げられる。負極電位が低いことにより正極の放電における電位変化量を更に大きくすることが可能となる。設計次第では放電末期に正極電位は3Vを下回り、例えば2Vまで放電電位を下げることも可能となる(これは、3V放電までは主にアニオンの放出が起こり、3V以下ではリチウムイオンが担持され電位が低下している)

[0034]

従来の電気二重層キャパシタでは放電時に正極電位は約3 Vまでしか電位が下がらないが、これはその時点で負極電位も3 Vとなり、セル電圧が0 Vになるためである。すなわち、正極電位が2 Vまで低下できる本発明の上記のような実施

形態は3Vまでしか低下できない従来の電気二重層キャパシタの構成より高容量 になるのである。

[0035]

ここで、本明細書において静電容量、容量については次のように定義する。セルの静電容量とは、セルの単位電圧当たりセルに流れる電気量(放電カーブの傾き)を示し単位はF(ファラッド)、セルの単位重量当たりの静電容量とはセルの静電容量に対するセル内に充填している正極活物質重量と負極活物質重量の合計重量の除で示される(単位はF/g)。また、正極あるいは負極の静電容量とは、正極あるいは負極の単位電圧当たりセルに流れる電気量(放電カーブの傾き)を示し、単位はF、正極あるいは負極の単位重量当たりの静電容量とは正極あるいは負極の静電容量をセル内に充填している正極あるいは負極活物質重量の除で示される値であり、単位はF/gである。

[0036]

更にセル容量とは、セルの放電開始電圧と放電終了電圧の差、すなわち電圧変化量とセルの静電容量の積であり単位はC(クーロン)であるが、1 Cは1秒間に1 Aの電流が流れたときの電荷量であるので本特許においては換算してm A h表示することとした。正極容量とは放電開始時の正極電位と放電終了時の正極電位の差(正極電位変化量)と正極の静電容量の積であり単位はCまたはm A h、同様に負極容量とは放電開始時の負極電位と放電終了時の負極電位の差(負極電位変化量)と負極の静電容量の積であり単位はCまたはm A h である。これらセル容量と正極容量、負極容量は一致する。

[0037]

本発明におけるリチウムイオン蓄電装置において、予め負極にリチウムを担持させる手段は特に限定されないが、例えば本リチウムイオン蓄電装置とは別に金属リチウムなどリチウムを供給可能なものをリチウム極として、所定量リチウムを負極に担持させた後、本リチウムイオン蓄電装置に組み入れる方法が挙げられる。このとき、負極とリチウム極は物理的な接触(短絡)でも良いし、電気化学的に担持させてもよい。

また、別の手段として、工業的により簡便な方法としては、セル内に配置した

金属リチウムから負極へ担持させる方法が挙げられる。

[0038]

通常、蓄電装置は高い出力特性を得る為に正極および負極をセパレータを介して捲回する、あるいは多層に積層しているのが一般的である。多層構造の蓄電体では正極および負極における電子の移送媒体となる正極集電体および負極集電体が備えられる。本発明においては、正極集電体および負極集電体は特に限定されないが、正極および負極が多層構造を有し、リチウム極が設けられる蓄電体の場合、前記蓄電体が正極集電体および負極集電体を備え、各集電体は表裏面に貫通する孔を有しており、前記リチウム極が負極に対向する位置に設けられ電気化学的に負極にリチウムを供給可能な形態とすることが好ましい(第2の実施形態という)。この場合、正極集電体および負極集電体として例えばエキスパンドメタルのように表裏面を貫通する孔を備えた材料を用い、リチウムを負極あるいは正極に対向させて配置し、且つ電極を巻回もしくは積層した最外周などの蓄電体の一部に配置することが工業的生産上に最も簡便であり、よりスムーズに負極にリチウムを担持させることができ好適である。リチウムは負極全面に貼り付けてもよいが、高い出力特性を得るために電極を薄く作製している場合、貼りつけるリチウムも薄くなる。

[0039]

本発明の好ましい一実施形態においては、上記のように、それぞれに表裏面を 貫通する孔を備えているものが好適であり、例えばエキスパンドメタル、パンチ ングメタル、網、発泡体等を挙げることができる。この貫通孔の形態、数等は特 に限定されず、後述する電解液中のリチウムイオンが電極集電体に途断されるこ となく電極の表裏間を移動できるように、適宜設定することができる。

[0040]

この電極集電体の気孔率を、 {1-(集電体重量/集電体真比重)/(集電体 見かけ体積)} の比を百分率に換算して得られるものと定義する。この気孔率が 高い場合、負極にリチウムを担持させる時間が短く、ムラも生じにくく望ましい が、その開口部に活物質に保持させることが困難であり、また、電極の強度が弱 いため電極作成歩留まりが低下してしまう。更に、開口部、特にエッジの活物質 は脱落を起こしやすく、電池の内部短絡を引き起こす要因となる。

[0041]

一方、気孔率が低い場合、負極にリチウムを担持させるまでに時間がかかるものの、電極の強度が強く、活物質の脱落も起こりにくいため電極歩留まりも高くなる。集電体の気孔率や孔径は電池の構造(積層タイプや捲回タイプなど)や生産性を考慮し、適宜選定することが望ましい。

[0042]

また、電極集電体の材質としては、一般に有機電解質電池に提案されている種々の材質を用いることができ、正極集電体にはアルミニウム、ステンレス等、負極集電体にはステンレス、銅、ニッケル等をそれぞれ用いることができる。

本発明の第2の実施形態の蓄電装置において、セル内に配置されたリチウムとの電気化学的接触により担持する場合のリチウムとは、リチウム金属あるいはリチウムーアルミニウム合金のように、少なくともリチウムを含有し、リチウムイオンを供給することのできる物質をいう。

[0043]

また、本発明の好ましい他の実施形態としては、キャパシタは正極と負極を捲回させる、あるいは、板状の正極および負極等を重ねる等して、断面が3層以上積層されたセル構成を有するような蓄電体を備える蓄電装置が挙げられる。このような蓄電体は、キャパシタのセル単位体積あたりの電極面積の大きなセル構成であるため、コイン型電池とは異なり出力の大きな高電圧キャパシタが得られるのである。

[0044]

本発明に用いられる正極活物質としては、リチウムイオンと例えばテトラフルオロボレートのようなアニオンを可逆的に担持できるものであれば特には限定されず、好ましい物質としては、例えば、活性炭、導電性高分子、ポリアセン系物質等を挙げることができる。そして、これらの中でも、水素原子/炭素原子の原子比が0.50~0.05であるポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体(以下、「PAS」という)を用いることが、高容量を得ることができる点でより好ましい。下記にて詳説するが、PASは、例えば芳香族系縮合ポリマーを熱



[0045]

また、本発明における負極活物質は、リチウムを可逆的に担持できるものであれば特に限定はされず、好ましい物質としては例えばグラファイトやハードカーボン、コークスなど種々の炭素材料、ポリアセン系物質、錫酸化物、珪素酸化物等を挙げることができる。中でも上述PASを用いた場合、高容量が得られる点でより好ましい。本発明者等はPASに400mAh/gのリチウムを担持(充電)させた後に放電させると650F/g以上の静電容量が得られ、また、500mAh/g以上のリチウムを充電させると750F/g以上の静電容量が得られることを見出した。

[0046]

一般的な電気二重層キャパシタの正極、負極の単位重量当たりの静電容量は60~200F/g程度であることからPASが非常に大きな静電容量を持つことがわかる。用いた正極の静電容量を考慮し、負極へのリチウムの充電量を適切に制御することにより正極単位重量当たり静電容量の3倍以上の静電容量を確保し、且つ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きくなる組み合わせがよりよい効果が得られ好ましい。

[0047]

負極の単位重量当たりの静電容量が正極の単位重量当たりの静電容量の3倍未満である場合は、正極、負極に同じ活物質をほぼ同量用いた従来の電気二重層キャパシタに対して容量の増加が小さいので、簡便なセル構成である従来の電気二重層キャパシタの方が有利であると考えられる。

[0048]

また、負極の単位重量当たりの静電容量が正極の単位重量当たりの静電容量の 3倍以上であっても、正極活物質重量が負極活物質重量より小さい場合は同様に 従来の電気二重層キャパシタに対して容量の増加が小さくなる。

[0049]

本発明の好ましい形態において、PASの如くリチウムの挿入に伴ない、電位がなだらかに低下し、また、リチウムの脱離に伴なって電位が上昇するいわゆる

アモルファス構造を有する活物質を負極に用いた場合、担持させるリチウム量を 増加させるほど電位が低下するので、得られる蓄電装置の耐電圧(充電電圧)が 高くなり、また、放電における電圧の上昇速度(放電カーブの傾き)が低くなる ため、容量が若干大きくなる。よって、求められる蓄電装置の使用電圧に応じて 、リチウム量は活物質のリチウム吸蔵能力の範囲内にて適宜設定することが望ま しい。

[0050]

また、PASはアモルファス構造を有することから、リチウムイオンの挿入・ 脱離に対して膨潤・収縮といった構造変化がないためサイクル特性に優れ、また リチウムイオンの挿入・脱離に対して等方的な分子構造(高次構造)であるため 急速充電、急速放電にも優れた特性を有することから負極材として好適である。

[0051]

PASの前駆体である芳香族系縮合ポリマーとは、芳香族炭化水素化合物とアルデヒド類との縮合物である。芳香族炭化水素化合物としては、例えばフェノール、クレゾール、キシレノール等の如き、いわゆるフェノール類を好適に用いることができる。例えば、下記式

【化1】

$$(CH_3)_x$$
 $(CH_3)_y$ $(CH_3)_y$

(ここで、x および y はそれぞれ独立に、0、1または2である)

で表されるメチレン・ビスフェノール類であることができ、あるいはヒドロキシ・ビフェニル類、ヒドロキシナフタレン類であることもできる。これらの中でも、実用的にはフェノール類、特にフェノールが好適である。

[0053]

また、上記芳香族系縮合ポリマーとしては、上記のフェノール性水酸基を有する芳香族炭化水素化合物の1部をフェノール性水酸基を有さない芳香族炭化水素

化合物、例えばキシレン、トルエン、アニリン等で置換した変成芳香族系縮合ポリマー、例えばフェノールとキシレンとホルムアルデヒドとの縮合物を用いることもできる。更に、メラミン、尿素で置換した変成芳香族系ポリマーを用いることもでき、フラン樹脂も好適である。

[0054]

上記アルデヒドとしては、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、フルフラール等のアルデヒドを使用することができ、これらの中でもホルムアルデヒドが好適である。また、フェノールホルムアルデヒド縮合物としては、ノボラック型またはレゾール型あるいはこれらの混合物のいずれであってもよい。

[0055]

上記不溶不融性基体は、上記芳香族系ポリマーを熱処理することにより得られるものであり、特公平1-44212号公報、特公平3-24024号公報等に記載されているポリアセン系骨格構造を有する不溶不融性基体は、すべて用いることができる。

[0056]

本発明に用いる不溶不融性基体は、例えば次のようにして製造することもできる。すなわち、上記芳香族系縮合ポリマーを、非酸化性雰囲気下(真空も含む)中で400~800°Cの適当な温度まで徐々に加熱することにより、水素原子/炭素原子の原子比(以下H/Cと記す)が0.5~0.05、好ましくは0.35~0.10の不溶不融性基体を得ることができる。

[0057]

また、特公平3-24024号公報等に記載されている方法で、600m²/g以上のBET法による比表面積を有する不溶不融性基体を得ることもできる。例えば、芳香族系縮合ポリマーの初期縮合物と無機塩、例えば塩化亜鉛を含む溶液を調製し、該溶液を加熱して型内で硬化する。

[0058]

かくして得られた硬化体を、非酸化性雰囲気下(真空も含む)中で、350~800°Cの温度まで、好ましくは400~750°Cの適当な温度まで徐々に加熱した後、水あるいは希塩酸等によって充分に洗浄することにより、上記H/

Cを有し、且つ例えば 6 0 0 m^2/g 以上のBET法による比表面積を有する不溶不融性基体を得ることもできる。

[0059]

本発明に用いる不溶不融性基体は、X線回折($CuK\alpha$)によれば、メイン・ピークの位置は 2θ で表して24°以下に存在し、また該メイン・ピークの他に $41\sim46$ °の間にブロードな他のピークが存在するものである。すなわち、上記不溶不融性基体は、芳香族系多環構造が適度に発達したポリアセン系骨格構造を有し、且つアモルファス構造をとると示唆され、リチウムを安定にドーピングすることができることから、リチウムイオン蓄電装置用の活物質として有用である。

[0060]

本発明における正極あるいは負極電極は、粉末状、粒状、短繊維状等の成形したすい形状にある正極あるいは負極活物質をバインダーで成形したものとすることが好ましい。バインダーとしては、例えばSBR等のゴム系バインダーやポリ四フッ化エチレン、ポリフッ化ビニリデン等の含フッ素系樹脂、ポリプロピレン、ポリエチレン等の熱可塑性樹脂を用いることができ、これらの中でもフッ素系バインダーを用いることが好ましい。特に、フッ素原子/炭素原子の原子比(以下、F/Cと記す)が1.5未満0.75以上であるフッ素系バインダーを用いることが好ましく、1.3未満0.75以上のフッ素系バインダーを用いることが更に好ましい。

[0061]

上記フッ素系バインダーとしては、例えばポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデン-3フッ化エチレン共重合体、エチレン-4フッ化エチレン共重合体、プロピレン-4フッ化エチレン共重合体等が挙げられ、更に主鎖の水素をアルキル基で置換した含フッ素系ポリマーも用いることができる。

[0062]

上記ポリフッ化ビニリデンの場合、F/Cは1であり、フッ化ビニリデンー3フッ化エチレン共重合体の場合、フッ化ビニリデンのモル分率が50%のとき、80%のとき、それぞれF/Cは1.25、1.1となる。更に、プロピレンー

4フッ化エチレン共重合体の場合、プロピレンのモル分率が50%のとき、F/Cは0.75となる。これらの中でも、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンのモル分率が50%以上のフッ化ビニリデンー3フッ化エチレン共重合体が好ましく、実用的にはポリフッ化ビニリデンが好ましく用いられる。

[0063]

また、上記正極あるいは負極活物質に、必要に応じてアセチレンブラック、グラファイト、金属粉末等の導電材を適宜加えてもよい。導電材の混合比は、上記活物質の電気伝導度、電極形状等により異なるが、活物質に対して2~40%の割合で加えることが適当である。

[0064]

本発明の蓄電装置おいて、電解質部は電解質と電解質が溶解可能な媒体により構成され、より具体的には、電解質を溶媒に溶解させた電解液などとして構成される。電解液を構成する溶媒として好ましくは、例えば、非プロトン性有機溶媒が採用される。この非プロトン性有機溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、フーブチロラクトン、アセトニトリル、ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、塩化メチレン、スルホラン等が挙げられる。更に、これら非プロトン性有機溶媒の二種以上を混合した混合液を用いることもできる。

[0065]

また、上記の単一あるいは混合の溶媒に溶解させる電解質は、リチウムイオンを生成しうる電解質であれば、あらゆるものを用いることができる。このような電解質としては、例えばLiI、 $LiCIO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$ 等が挙げられる。

[0066]

上記の電解質および溶媒は、充分に脱水された状態で混合され、電解液とするのであるが、電解液中の電解質の濃度は、電解液による内部抵抗を小さくするため少なくとも0.1モル/1以上とすることが好ましく、0.5~1.5モル/1の範囲内とすることが更に好ましい。

[0067]

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態の一例について、図面を参照しながらより詳細に説明する。図1から5は、2枚のラミネートフィルム、外装フィルム(4)および外装フィルム(5)を端部で重ね合わせて熱融着された構成の本発明のフィルム型蓄電装置の一例を示す図である。図1は、外装フィルム(5)を透視して見た底面図である(なお、ハッチングは各層等の区別のために入れてある)。図2は、I-I'線に沿う断面図である。図3は、II-II'線に沿う断面図である。図4は、III-III'線に沿う断面図である。図5は、IV-IV'線に沿う断面図である。

[0068]

図1から図5で示される蓄電装置では、正極および負極の接続端子が各々外装フィルム(4)又は(5)の表面から外部へ露出している。正極端子(1b)および負極端子(2b)は、めくら穴を有し、めくら穴内面が外部に露出しており、外部と接続可能になっている。

[0069]

より詳しく、接続端子、すなわち正極端子(1b)および負極端子(2b)について説明する。正極端子(1b)および負極端子(2b)はそれぞれ外装フィルム(5)の(A)および(B)において熱融着されている(図3から図5)。外装フィルム(5)の(A)および(B)にはリード線固定用のネジ部(1c)、(2c)がセル外部に露出するよう穴が明けられている。図1から図5で示される例では外装フィルム(5)に正極(1)、負極(2)およびセパレータ(3)の厚み分のエンボス成形を施しているが、外装フィルム(4)、(5)のいずれか、または両方にエンボス成形を施して構わない。そして、外装フィルム(4)、(5)は(C)にて熱融着し封止を行っている。

[0070]

図1から図5の例に示すように、正極集電体(1 a)の両面に成形された正極 (1)と負極集電体(2 a)の両面に成形された負極(2)とは、セパレーター (3)を介し積層されている。このセパレーター(3)は、電解液あるいは電極 活物質等に対して耐久性のある連通気孔を有する電子伝導性のない多孔体等から なり、通常はガラス繊維、ポリエチレンあるいはポリプロピレン等からなる布、 不織布あるいは多孔体が用いられる。セパレーター (3) の厚みは、キャパシタ の内部抵抗を小さくするために薄い方が好ましいが、電解液の保持量、流通性、 強度等を勘案して適宜設定することができる。

[0071]

そして、セパレーター (3) には電解液が含浸されており、該電解液には、正極および負極に担持されうるイオンを生成しうる後述の化合物が非プロトン性有機溶媒に溶解されている。電解液は、通常液状であってセパレーター (3) に含浸されるが、セパレーター (3) を用いない場合等には、ゲル状または固体状を用いることもできる。

[0072]

上記正極集電体(1a)および負極集電体(2a)は、それぞれが表裏面を貫通する孔(図示せず)を備えており、それぞれにセルの正極端子(1b)および 負極端子(2b)が(A')および(B')にて接続されている。

[0073]

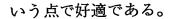
上記のような構成を採用することにより、外装フィルムの重ね合わせの間から接続端子を突出させるのではないため、外装フィルムのシール部の気密性を高く維持することができ、また耐久性も高い。また、外部に接続端子を突出させずにすむため、蓄電装置全体としての大きさをよりコンパクトにすることができる。また、正極および負極から接続端子までの距離を短くすることが可能であり、距離が伸びることによる抵抗の増加を抑制することができる。

[0074]

以下、さらに他の例を順次説明していくが、それぞれ特徴部分を中心に説明し 、同様の構成については説明を省略する。

[0075]

図6および図7には、正極および負極の外部端子が各々フィルム面から外部へ露出した他の例を示している。外装フィルム(4)および(5)のサイズが図1と同じ場合、図6等に示される様に、正極端子(1b)および負極端子(2b)は同一辺に設置する方が、電極サイズを大きくできるため容量が大きくできると



[0076]

図8から図11には、貫通孔を有する接続端子を設けた例を示す。図8から図11に示す正極端子(1b)および負極端子(2b)は、それぞれ(A)および(B)にて外装フィルム(4)及び(5)に熱融着されると共に、正極集電体(1a)、負極集電体(2a)とそれぞれ(A')と(B')にて例えば超音波溶接されている。そして、表面から裏面へ貫通する穴を有した構造をしている。図1から5に示した形態で得られる効果の他、後述するが、複数のセルを組み合わせてなる蓄電装置とする場合、よりコンパクトにすることができる。

[0077]

また、図12から図15は、正極端子(1b)および負極端子(2b)の他の例であるが、これは正極端子(1b)および負極端子(2b)を単独で外装フィルムに熱融着するのではなく、端子支持体(6)に固定して全体を外装フィルムに熱融着する場合の例である。この際、正極端子(1b)および負極端子(2b)と端子支持体(6)は隙間が出来ない様固定する事が望ましい。端子を支持体に固定して全体を外装フィルムに熱融着することにより、リード線を端子にビス止めする際、外装フィルムの熱融着部の強度が高くなり好適である。

[0078]

図16および図17には、リチウム極(7)、リチウム極集電体(7a)およびリチウム端子(7b)を設けた例を示す。図17は、図16におけるIV-IV'線に沿う断面を示す図である。図17に示されるように、リチウム極(7)は負極集電体(2a)の上に積層されたセパレーター(3)の上に積層され、さらにリチウム極集電体(7a)が積層されている。リチウム極集電体(7a)は、リチウム端子(7b)に(D')にて例えば超音波溶接されている。リチウム端子(7b)は、(D)にて外装フィルム(5)に融着されて固定されている。リチウム端子(7b)は、めくら穴を有し、めくら穴内面が外部に露出している。このように外部と接続可能なリチウム端子を設けることにより、リチウム極に電荷をかけて、リチウム極から負極にリチウムを強制的にドーピングさせる処理を簡便に行うことができる。

[0079]

図18から図20には、リチウム極を有する有機電解質キャパシタにおいて、 セル内にリチウムを配置し、複数組の正極板、セパレーター、負極板を順次積層 してなる、実施形態をそれぞれ示している。

[0080]

図18は、上記タイプのキャパシタのセル内における電極配置の一例を示している。この図に示すように、負極集電体(2a)の両面に成形された負極(2)と、ステンレスメッシュ、銅エキスパンドメタル等のリチウム金属集電体(7a)に圧着されたリチウム金属(7)とが導線(8a)により接続されており、リチウム金属(7)は、積層ユニットの下部に配置されている。

[0081]

負極集電体(2a)とリチウム金属集電体(7a)は直接溶接することもできる。また、正極集電体(1a)の両面に成形された正極(1)と上記負極(2)とは、セパレーター(3)を介し積層されている。

[0082]

上記負極集電体(2 a) および正極集電体(1 a) は、それぞれが表裏面を貫通する孔(図示せず)を備えており、それぞれにセルの負極端子および正極端子に接続されている。

[0083]

図19は、上記キャパシタのセル内における電極配置の他の例を示している。 このキャパシタにおいては、リチウム金属集電体(7a)に圧着されたリチウム 金属(7)を、積層ユニットの上部および下部にそれぞれ配置している。

[0084]

また、図20に示す他の例では、リチウム金属(7)を積層ユニットの真中に 配置している。図19から20に例示されるように、積層タイプの電極配置にお いては、リチウム金属(7)の配置位置を上記の例のように適宜変更することが できる。

[0085]

図21から図23および図24から図26は、本発明の一実施形態として、角

型電池等に用いるような巻き込み型構造をとるキャパシタの電極配置の例を示している。図22は図21のI V-I V'線に沿った断面図であり、図23は図21のI -I '線に沿った断面図である。また、図25は図24のI -I '線に沿った断面図である。

[0086]

図21から図26に示される2例において用いられる電極捲回ユニットは、シート状の正極、負極をセパレータを介して楕円状に捲回した後にプレス成形したものである。これらの電極配置において、正極(1)および負極(2)は、それぞれ集電体上に成形されている。

[0087]

図21から23で示される例は、シート状の正極、負極、および各集電体を重ねこれを捲回して得られる、巻き込み型構造を有する電極捲回ユニット(9)を形成する場合であって、電極捲回ユニットの中心に板状のリチウム金属(7)が設けられる例を示すものである。なお、各シートが捲き合わされて形成される積層部分を、電極捲回ユニットの積層部分という。リチウム集電体(7 a)が2枚のリチウム金属(7)に挟まれて設けられている(図22)。図21から図23に示すように、負極集電体(2 a)はそれぞれのシートの最外周部の負極端子側に、負極端子と接続するための引き出し部が、電極捲回ユニット(9)の積層部分から突出して設けられている(図23では、概要を示すために電極捲回ユニット(9)の積層部分から突出して設けられている(図23では、概要を示すために電極捲回ユニット(9)の積層部分において各集電体を示し、正極、負極等は省略している)。

[0088]

また、リチウム極集電体(7 a)も負極端子と接続するための引き出し部が、 積層部部から突出する形態で設けられている。また、正極集電体(1 a)も電極 捲回ユニット(9)の積層部分から正極端子側にはみ出すように引き出し部が形 成されており、この引き出し部が正極端子上面に誘導されて正極端子と接続され ている。

[0089]

図24から26で示される例では、捲回体の最外周となるセパレーター(3)の外周にリチウム金属(7)を貼り付けてある(図25)。図26に示すように

、リチウム集電体(7 a)および負極集電体(2 a)は、それぞれのシート状のものが負極端子側にはみ出すように他の層部材とずらして重ね合わせて捲回され、電極捲回ユニットの積層部分からはみ出した引き出し部が形成されており、リチウム極集電体(7 a)および負極集電体(2 a)はそれぞれ負極端子の上面において接続されている。また、正極集電体(1 a)も、電極捲回ユニットの積層部分から正極端子側にはみ出した引き出し部が形成されており、この引き出し部が正極端子上面に誘導されて正極端子と接続されている。なお、図26では電極捲回ユニットの積層部分における各層は省略している。

[0090]

図21から図26にそれぞれ示される例においては、負極とリチウムとを、ニッケル、銅、ステンレス等の導電物質を介し、あるいは負極集電体上にリチウムを貼り付けることにより接触させているが、本発明に係る有機電解質キャパシタは、特にこの構造に限定されるものではなく、例えばリチウムを直接負極上に貼り付けることにより接触させてもよい。すなわち、セル組立て時、電解液を注入した際に、すべての負極とリチウムが電気化学的接触し、電解液を介してリチウムが負極活物質に担持されるように配置されていればよい。

[0091]

リチウム金属集電体としてステンレスメッシュ等の導電性多孔体を用い、この 導電性多孔体の気孔部にリチウム金属の80%以上を充填して配置することによ り、リチウムが担持されても、リチウムの消失による電極間に生じる隙間が少な くなり、リチウムが負極活物質にスムーズに担持されることとなる。

[0092]

一方、リチウム金属を負極板の断面方向に配置し、セル内にて負極とリチウム 金属とを電気化学的接触させて負極活物質にリチウムを担持させることも可能で あるが、この場合電極の幅が長いと電極内でのドープむらが大きくなるので、セ ル構成、電極サイズ等を考慮し配置するリチウムの位置を選択することが望まし い。

[0093]

本発明の一実施形態であるリチウム極を有する有機電解質キャパシタにおいて

は、負極に担持させるリチウムを特定位置に局所的に配置することにより、セル 設計上の自由度および量産性の向上を可能とするとともに、優れた充放電特性を 有するものとしている。

[0094]

この有機電解質キャパシタにおいて、負極に担持されるリチウム量は、使用する負極材、有機電解質キャパシタに求める特性により都度決定することができる

[0095]

図27および図28は、積層用電極集電体の端子溶接部の形状と積層方向を示した展開斜視図である。図27の例では、正極端子と負極端子が逆方向になる積層方向であり、図28の例では、同じ方向になる積層方向である。ただし、正極と負極の端子の方向はこの2種類に限定されるものではない。

[0096]

図29および図30はそれぞれ、4セル積層した積層ユニット(10)を導電性の棒(12)で連結した組電池を示した図である。従来の構造のフィルム型セルを4セル積層した積層ユニット(111)を同様に導電性の棒(12)にて連結し、組電池(110)とした図30に比べ、本発明の端子を用いた組電池(図29)の方がよりコンパクトになっていることがわかる。

[0097]

【実施例】

実施例1~3、比較例1~2

(負極の製造法)

厚さ0.5 mmのフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ、窒素雰囲気下で500 Cまで50 C/時間の速度で、更に10 C/時間の速度で65 0 Cまで昇温し、熱処理し、PASを合成した。かくして得られたPAS板をディスクミルで粉砕することにより、PAS粉体を得た。このPAS粉体のH/C 比は0.22であった。

[0098]

次に、上記PAS粉体100重量部と、ポリフッ化ビニリデン粉末10重量部

をN-メチルピロリドン 1 2 0 重量部に溶解した溶液とを充分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーを厚さ 4 0 μ m (気孔率 5 0 %) の銅エキスパンドメタル両面に塗工、乾燥し、プレス後 2 0 0 μ m 0 P A S 9 極を得た。

[0099]

(正極の製造法)

厚さ0.5 mmのフェノール樹脂成形板をシリコニット電気炉中に入れ、窒素雰囲気下で500℃まで50℃/時間の速度で、更に10℃/時間の速度で650℃まで昇温し、熱処理し、PASを合成した。このPASを水蒸気により賦活した後ナイロンボールミルで粉砕しPAS粉末を得た。該粉末のBET法による比表面積値は $1500 \,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$ であり、元素分析により、そのH/Cは0.10であった。

[0100]

上記PAS粉末100重量部とポリフッ化ビニリデン粉末10重量部をN-メチルピロリドン100重量部に溶解した溶液とを充分に混合することによりスラリーを得た。該スラリーをカーボン系導電塗料をコーティングした厚さ 40μ m (気孔率50%) のアルミニウムエキスパンドメタル両面に塗工、乾燥し、プレス後 380μ mのPAS正極を得た。

[0101]

(負極の単位重量当たりの静電容量測定)

上記負極を $1.5 \times 2.0 \text{ cm}^2$ サイズに 4 枚切り出し、評価用負極とした。 負極と対極として $1.5 \times 2.0 \text{ cm}^2$ サイズ、厚み 200μ mの金属リチウム を厚さ 50μ mのポリエチレン製不織布をセパレーターとして介し模擬セルを組んだ。参照極として金属リチウムを用いた。電解液としては、プロピレンカーボネートに、 $1 \pm \nu / 1$ の濃度に $LiPF_6$ を溶解した溶液を用いた。

[0102]

充電電流 1 mAにて負極活物質重量に対して400 mAh/g分のリチウムを充電し、その後1 mAにて1.5 Vまで放電を行った。放電開始後1分後の負極の電位から0.2 V電位変化する間の放電時間より負極の単位重量当たりの静電容量を求めたところ、653 F/gであった。

[0103]

(正極の単位重量当たりの静電容量測定)

上記正極を1. 5×2 . 0 c m^2 サイズに3枚切り出し、一枚を正極、もう一枚を負極と参照極とした。正極、負極を厚さ5 0 μ mの紙製不織布をセパレーターとして介しキャパシタの模擬セルを組んだ。正極電解液としては、プロピレンカーボネートに、1 モル/1 の濃度にトリエチルメチルアンモニウム・テトラフルオロボレート(T E M A · B F 4)を溶解した溶液を用いた。

[0104]

充電電流 $10\,\mathrm{mA}$ にて $2.5\,\mathrm{V}$ まで充電しその後定電圧充電を行い、総充電時間 1 時間の後、 $1\,\mathrm{mA}$ にて $0\,\mathrm{V}$ まで放電を行った。 $2.0\,\mathrm{V}\sim 1.5\,\mathrm{V}$ 間の放電時間よりセルの単位重量当たりの静電容量を求めたところ $21\,\mathrm{F/g}$ であった。また、参照極と正極の電位差より同様に正極の単位重量当たりの静電容量も求めたところ $85\,\mathrm{F/g}$ であった。

[0105]

(電極積層ユニット1の作成)

厚さ200μmのPAS負極と、厚さ380μmのPAS正極を図27に示すような形状で電極面積がそれぞれ、5.0×7.0cm²になるようにカットし、セパレータとして厚さ25μmのセルロース/レーヨン混合不織布を用いて、図27に示したように正極集電体、負極集電体の接続端子との溶接部(以下「接続端子溶接部」という)がそれぞれ反対側になるよう配置し、正極、負極の対向面が10層になるよう積層し、最上部と最下部はセパレータを配置させて4辺をテープ止めして電極積層ユニットを得た。尚、正極は5枚、負極は6枚用いており、図19に示すように、外側の2枚の負極は両面に成形された上記負極の片側をはがしたのもを用いた。厚さは120μmである。正極活物質重量は負極活物質重量の1.7倍である。リチウム金属としては、リチウム金属箔(80μm、5.0×7.0cm²)を厚さ80μmのステンレス網に圧着したものを用い、負極と対向するように電極積層ユニットの上下に2枚配置した。負極(片面2枚、両面4枚)とリチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させ電極積層ユニット1を得た。

[0106]

(電極積層ユニット2の作成)

厚さ 200μ mのPAS負極と、厚さ 380μ mのPAS正極を図28に示すような形状で電極面積がそれぞれ、 5.0×8.0 cm 2 になるようにカットし、図28に示したように正極集電体、負極集電体の接続端子溶接部がそれぞれ同じ側になるよう配置した以外は、電極積層ユニット1の作成と同様にして電極積層ユニットを得た。正極活物質重量は負極活物質重量の1.7倍である。リチウム金属としては、リチウム金属箔(80μ m、 5.0×8.0 cm 2)を厚さ 80μ mのステンレス網に圧着したものを用い、負極と対向するように電極積層ユニット2の上下に2枚配置した。負極(片面2枚、両面4枚)とリチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させ電極積層ユニット2を得た。

[0107]

(電極積層ユニット3の作成)

厚さ 200μ mのPAS負極と、厚さ 380μ mのPAS正極を図28に示すような形状で電極面積がそれぞれ、 5.0×7.0 cm 2 になるようにカットし、図10等に示す要領で正極集電体、負極集電体の接続端子溶接部がそれぞれ反対側になるよう配置した以外は、電極積層ユニット1の作成と同様にして電極積層ユニットを得た。正極活物質重量は負極活物質重量の1.7倍である。リチウム金属としては、リチウム金属箔(80μ m、 5.0×7.0 cm 2)を厚さ 80μ mのステンレス網に圧着したものを用い、負極と対向するように電極積層ユニット2の上下に2枚配置した。負極(片面2枚、両面4枚)とリチウムを圧着したステンレス網はそれぞれ溶接し、接触させ電極積層ユニット3を得た。

[0108]

(セル1の作成)

3.5mm深絞りした外装フィルムに図1に示すような直径3mmの穴を明けアルミニウム製正極端子、銅製負極端子をそれぞれ熱融着した。正極端子、負極端子のサイズはいずれも直径10mm、厚さ3mmのものを用いた。上記電極積層ユニット1を深絞りした外装フィルムの内部へ設置し、正極集電体の端子溶接部(5枚)、負極集電体の端子溶接部(6枚)をそれぞれ正極端子、負極端子に

超音波溶接した。電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3:4:1とした混合溶媒に、1モル/1の濃度にLiPF6を溶解した溶液を真空含浸させた後、外装ラミネートフィルムで覆い4辺を熱融着することによりフィルム型キャパシタを50セル組立てた。

[0109]

(セル2の作成)

3.5mm深絞りした外装フィルムに、図6に示す形状で直径3mmの穴を明け、図12に示すような接続端子およびその結合構成にて、セル1の作成と同様のアルミニウム製正極端子、銅製負極端子をポリプロピレン製の端子支持体に固定したユニットを熱融着した。上記電極積層ユニット2を深絞りした外装フィルムの内部へ設置し、正極集電体の端子溶接部(5枚)、負極集電体の端子溶接部(6枚)をそれぞれ正極端子、負極端子に超音波溶接した。電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3:4:1とした混合溶媒に、1モル/1の濃度にLiPF6を溶解した溶液を真空含浸させた後、外装ラミネートフィルムで覆い4辺を熱融着することによりフィルム型キャパシタを50セル組立てた。

[0110]

(セル3の作成)

接続端子およびその他の部材との接続構成について図10に示すような構成を取り、アルミニウム製正極端子の(A')部、銅製負極端子の(B')部に、上記電極積層ユニット3の正極集電体の端子溶接部(5枚)、負極集電体の端子溶接部(6枚)をそれぞれ超音波溶接し、図9に示すような位置に直径3mmの穴を明けた3.5mm深絞りした外装フィルムの内部へ設置した。外装ラミネートフィルム(4)および(5)と正極端子、負極端子はそれぞれ(A')、(A')部および(B)、(B')部に熱融着させた。電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3:4:1とした混合溶媒に、1モル/1の濃度にLiPF6を溶解した溶液を真空含浸させた後、外装ラミネートフィルムの4辺を熱融着することによりフィルム型キ

ャパシタを50セル組立てた。

[0111]

(セル4の作成)

上記電極積層ユニット1の正極集電体の端子溶接部(5枚)、負極集電体の端子溶接部(6枚)に巾10mm、長さ50mm、厚さ0.1mmのアルミニウム製正極端子および銅製負極端子をそれぞれ超音波溶接した。3.5mm深絞りした外装フィルムの内部へ設置し、電解液としてエチレンカーボネート、ジエチルカーボネートおよびプロピレンカーボネートを重量比で3:4:1とした混合溶媒に、1モル/1の濃度にLiPF6を溶解した溶液を真空含浸させた後、外装ラミネートフィルムで覆い4辺を熱融着することによりフィルム型キャパシタを50セル組立てた。

[0112]

(セル5の作成)

巾10mm、長さ50mm、厚さ0.1mmのアルミニウム製正極端子および 銅製負極端子に厚さ60μmのシーラントフィルム(巾10mm)を巻いておく 以外はセル3の作成と同様にフィルム型キャパシタを50セル組立てた。

[0113]

(セルの初期評価)

セル $1\sim5$ の組み立て後7日間目の内部抵抗、ショート確認、液漏れ確認を行った。液漏れ確認については、-10 \mathbb{C} \mathbb{C} \mathbb{C} \mathbb{C} の温度で交互に各 \mathbb{C} 1時間放置させる熱衝撃テストを \mathbb{C} \mathbb{C}

[0114]



表1

	内部抵抗(mΩ)	ショート数	液漏れの数
実施例1 (セル1)	14.2	0	0
実施例 2 (セル2)	12.8	0	0
実施例3 (セル3)	13.7	0	0
比較例 1 (セル4)	16.4	5	3
比較例 2 (セル5)	16.5	3	2

[0115]

二枚のラミネートフィルムの間に端子を挟み込んだ状態で融着させたセル(比較例1、2)は端子とラミネートフィルム中心部のアルミニウム箔との短絡が発生しやすく、歩留が低い事が判明した。更に、熱衝撃テスト50サイクル後に液漏れしたセルが見られた。主に端子エッヂ部より発生していた。

[0116]

(セルの特性評価)

7日間室温にて放置後、ショート、液漏れの無かったセルを各1個分解したところ、セル1~4いずれのセルもリチウム金属は完全に無くなっていたことから、負極活物質の単位重量当たりに650F/gの静電容量を得るためのリチウムが予備充電されたと判断した。負極活物質と正極活物質の単位重量当たりの静電容量比は7.65となる。

[0117]

また、セル1~4を各10個それぞれ1000mAの定電流でセル電圧が3.3Vになるまで充電し、その後3.3Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.3V-1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量およびエネルギー密度を評価した結果を表2に示す。ただし、セル容量、エネルギー密度は10セルの平均である。



【表2】

表 2

	セル容量 (mAh)	エネルギー密度(Wh/1)
実施例1 (セル1)	9 1	1 5
実施例 2 (セル2)	102	1 6
実施例3 (セル3)	9 3	1 5
比較例1 (セル4)	8 9	1 5
比較例 2 (セル5)	9 0	1 5

[0119]

負極活物質の単位重量当たりの静電容量が正極活物質の単位重量当たりの静電容量の3倍以上を有し、且つ正極活物質重量が負極活物質重量よりも大きく、負極には予めリチウムを担持させた設計の有機電解質キャパシタは大きなエネルギー密度を有することがわかる。

[0120]

また、フィルム電池外形サイズが同じでも、端子の取り方により活物質の充填 率が変わり容量、エネルギー密度に差が現れる。端子はセル2のように同方向に とる方がより高容量となり望ましい。

[0121]

(端子を考慮した4セル並列でのエネルギー密度比較)

セル3とセル5をそれぞれ4セル積層させ組セルを試作した。実施例3のセル (セル3) は図14に示すようにコンパクトな組セルを作ることが可能であったが、比較例2のセル (セル5) はセル外部に張り出した端子を束ねて組セルとするため、実施例3の組セルに対し体積が10%大きくなった。したがって、エネルギー密度は実施例3の方が10%高いことがわかった。

[0122]

実施例4

[0123]

実施例5

正極集電体に厚さ20μmのアルミ箔、負極集電体に厚さ20μmの銅箔を用いる以外は、実施例1と同様にセルを6枚組立てた。20日間室温にて放置後1個分解したところ、リチウム金属が殆ど残っていた。

[0124]

上記6セルに、それぞれ1000mAの定電流で電池電圧が3.3Vになるまで充電し、その後3.3Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100mAの定電流でセル電圧が1.6Vになるまで放電した。この3.3V-1.6Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、32mAhであった(3本の平均値)。このキャパシタのエネルギー密度は4.8Wh/1であり、10Wh/1以下であった。

[0125]

集電体に金属箔を用い、リチウムが負極と対向して配置した場合、リチウムが 負極に担持できず、充分な容量が得られなかった。

[0126]

実施例6

(電極積層ユニット4の作成)

厚さ 200μ mのPAS負極と、厚さ 380μ mのPAS正極を図27に示すような形状でそれぞれ、 5.0×7.0 cm 2 にカットし、セパレータとして厚

さ 25μ mのセルロース/レーヨン混合不織布を用いて、図27に示したように正極集電体、負極集電体の端子溶接部がそれぞれ反対側になるよう配置し、正極、負極の対向面が10層になるよう積層した。尚、リチウム金属としては、リチウム金属箔(32μ m、 5.0×7.0 cm²)を負極の片面にラミネートさせた(計4枚)。図18に示すような外側2枚の片面を剥離させた負極には半分にカットしたリチウム金属箔(32μ m、 5.0×3.5 cm²)をそれぞれラミネートさせた(計2枚)。最上部と最下部はセパレータを配置させて4辺をテープ止めして電極積層ユニット4を得た。正極活物質重量は負極活物質重量の1.7倍である。

[0127]

(セル6の作成)

電極積層ユニット4を用いる以外はセル1の作成と同様にセルを7枚組立てた

[0128]

(セルの特性評価)

7日間室温にて放置後1本を分解したところ、リチウム金属は完全に無くなっていた。正極、負極の活物質重量比および静電容量比は実施例1と同様である。上記残り6セルに、それぞれ1000mAの定電流でセル電圧が3.3 Vになるまで充電し、その後3.3 Vの定電圧を印加する定電流一定電圧充電を1時間行った。次いで、100mAの定電流でセル電圧が1.6 Vになるまで放電した。この3.3 V-1.6 Vのサイクルを繰り返し、3回目の放電においてセル容量を評価したところ、90mAhであり(6セルの平均値)エネルギー密度は13 Wh/1であった。

[0129]

実施例 6 に示す有機電解質キャパシタはエネルギー密度は高いものの、量産可能なリチウム金属の下限である 3 2 μ mのリチウム箔を負極全面にはり付けることは、非常に困難であるため、前記実施例 1 ~実施例 3 に示すリチウムの担持方法が、セル設計の自由度が大きく、工業的に好適な方法である。

[0130]

【発明の効果】

本発明によれば、液漏れ頻度が少なく、内部抵抗の低いフィルム型蓄電装置が 提供される。また、本発明により、よりコンパクトに設計可能な蓄電装置が提供 される。また、本発明により、端子によるエネルギー密度のロスを極力低下させ 、高エネルギー密度を有する蓄電装置が提供される。また、本発明により、組電 池として好適なフィルム型蓄電装置が提供される。

[0131]

さらに、本発明により、充放電特性に優れた蓄電装置が提供される。また、本 発明により、長期に亘って充放電が可能で、安全性に優れた蓄電装置が提供され る。また、本発明は、組立時に短絡による不良が少ない製造が容易な蓄電装置が 提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明に係るセル内の正極端子、負極端子の形状および配置の第1の例を、下側の外装フィルムを透視して見た底面図である。

【図2】

図1の例における I-I'線に沿う断面を示す図である。

【図3】

図1の例における I I - I I'線に沿う断面を示す図である。

【図4】

図1の例におけるIII-III'線に沿う断面を示す図である。

【図5】

図1の例における I V - I V ,線に沿う断面を示す図である。

【図6】

本発明に係るセル内の正極端子、負極端子の形状および配置の第2の例を、下側の外装フィルムを透視して見た底面図である。

【図7】

図6の例における II-II、線に沿う断面を示す図である。

【図8】

本発明に係るセル内の正極端子、負極端子の形状の第3の例を、下方から見た斜視図である。

【図9】

本発明に係るセル内の正極端子、負極端子の形状の第3の例を、下側の外装フィルムを透視して見た底面図である。

【図10】

図9の例におけるV-V'線に沿う断面を示す図である。

【図11】

図9の例における IV-IV'線に沿う断面を示す図である。

【図12】

正極端子および負極端子を端子支持体に担持させた、本発明に係るセル内の正 極端子、負極端子の形状の第4の例を示す図である。

【図13】

正極端子および負極端子を端子支持体に担持させる、他の例を示す図である。

【図14】

図12に示される端子支持体に担持された正極端子および負極端子を設けた、 本発明の第4の例を、下側の外装フィルムを透視して見た底面図である。

【図15】

図15の例における II-II、線に沿う断面を示す図である。

【図16】

リチウム極等を設けた例を、下側の外装フィルムを透視して見た底面図である

【図17】

図16のIV-IV'線に沿う断面を示す図である。

【図18】

セル内の積層電極配置の第1の例を示す図である。

【図19】

セル内の積層電極配置の第2の例を示す図である。

【図20】



【図21】

本発明に係る、セル内の電極等を捲回電極配置とした、第1の例を、下側の外 装フィルムを透視して見た底面図である。

【図22】

図21に示す例のI-I'線に沿う断面を示す図である。

【図23】

図21に示す例のIV-IV、線に沿う断面を示す図である。

【図24】

本発明に係る、セル内の電極等を捲回電極配置とした、第2の例を、下側の外 装フィルムを透視して見た底面図である。

【図25】

図24に示す例のI-I'線に沿う断面を示す図である。

【図26】

図24に示す例のIV-IV'線にう断面を示す図である。

【図27】

本発明に係る、セル内の積層用電極集電体の端子溶接部の形状と積層方向の第 1の例を示す展開斜視図である。

【図28】

本発明に係る、セル内の積層用電極集電体の端子溶接部の形状と積層方向の第 2の例を示す展開斜視図である。

【図29】

本発明に係る、フィルム型電池を組電池にする際の例を示す図である。

【図30】

従来型の外部接続端子を有するフィルム型電池を組電池にする際の例を示す図である。

【図31】

従来のフィルム型電池内の正極端子、負極端子の形状および配置の例を示す説明図である。

【図32】

図31に示される例のVII-VII'線に沿う断面を示す図である。

【図33】

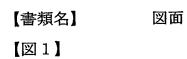
図31に示される例のVI-VI、線に沿う断面を示す図である。

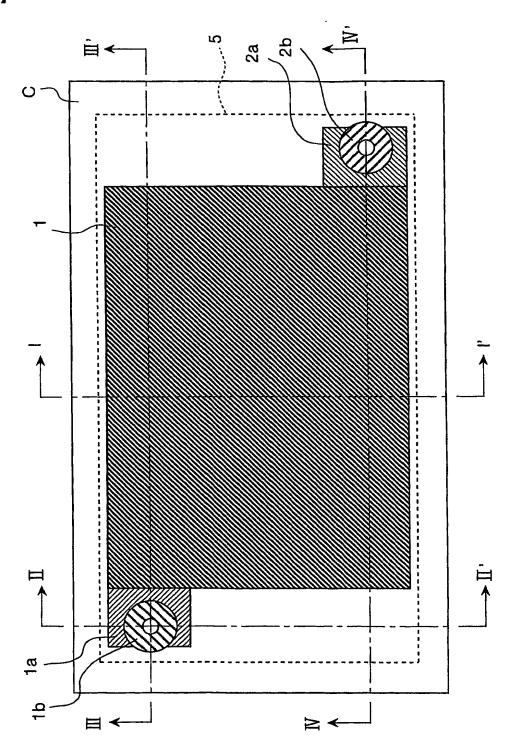
【符号の説明】

- 1 正極
- 2 負極
- 1 a 集電体(正極)
- 2 a 集電体(負極)
- 1 b 正極端子
- 2 b 負極端子
- 1 c リード線固定用ネジ部 (正極)
- 2 c リード線固定用ネジ部(負極)
 - 1 d 正極タブ
 - 2 d 負極タブ
- 3 セパレーター
- 4 外装ラミネートフィルム
- 5 外装ラミネートフィルム(深絞り)
- 6 端子支持体
- 7 リチウム極
- 7a リチウム極集電体
- 7 b リチウム極リード端子(引き出し部)
- 8 導線
- 8 a 導線
- 9 電極捲回ユニット
- 10 本発明のフィルム型セルの積層ユニット
- 110 一般的なフィルム型セルの積層ユニット
- 12 導電性の棒
- 101 正極

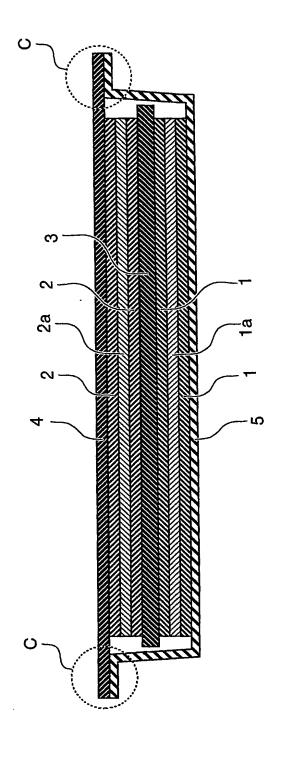
ページ: 40/E

- 102 正極
- 101a 正極集電体
- 102a 負極集電体
- 103 セパレーター
- 104 外装ラミネートフィルム
- 105 外装ラミネートフィルム(深絞り)
- 110 セル
- 110 組電池
- A 正極端子と外装フィルムの熱融着部
- B 負極端子と外装フィルムの熱融着部
- C 外装フィルムの熱融着部
- A' 正極集電体の端子溶接部と正極端子の溶接部 (表面)
- A', 正極集電体の端子溶接部と正極端子の溶接部(裏面)
- B' 負極集電体の端子溶接部と負極端子の溶接部 (表面)
- B', 負極集電体の端子溶接部と負極端子の溶接部(裏面)
- E 正極端子または負極端子と外装ラミネートフィルムの熱融着部

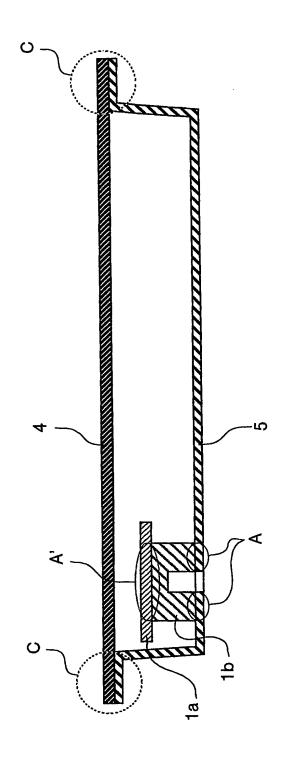




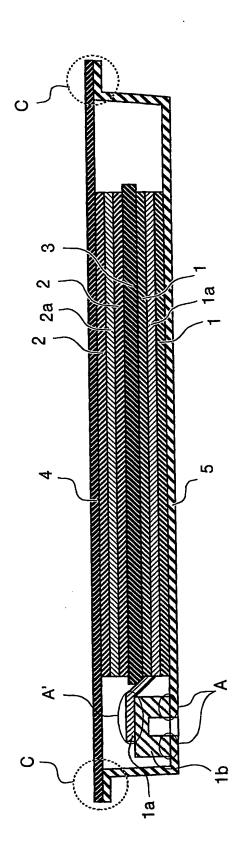




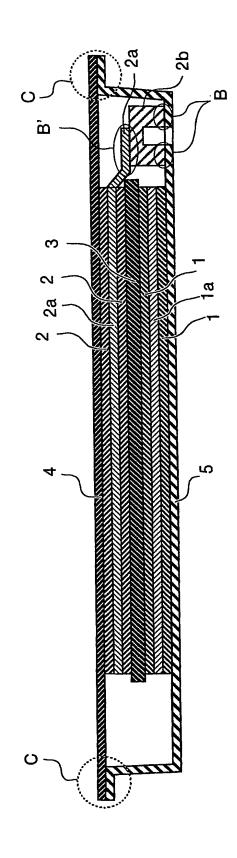




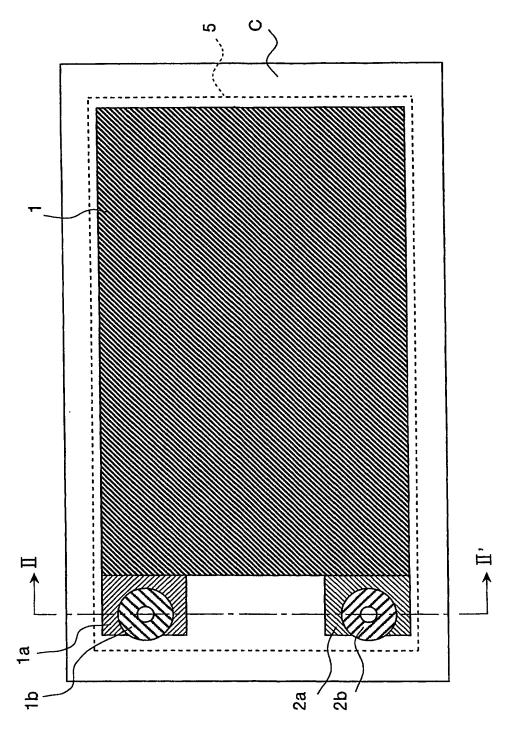




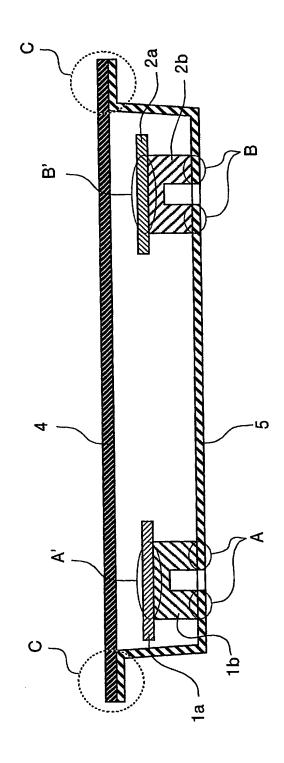




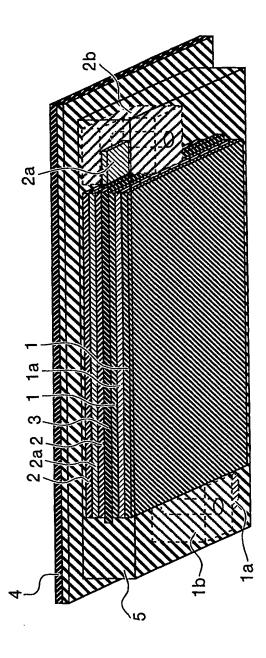




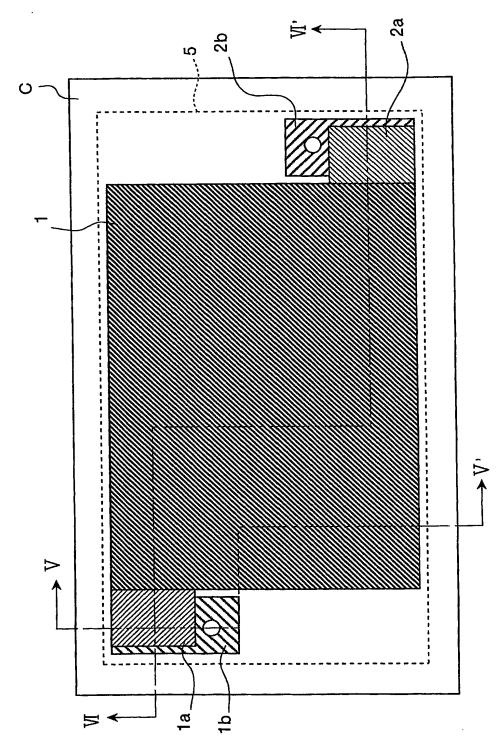






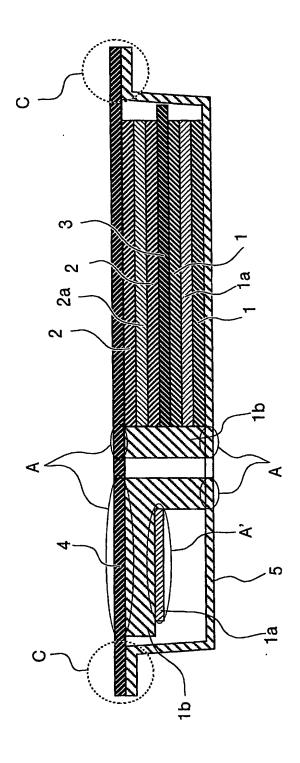




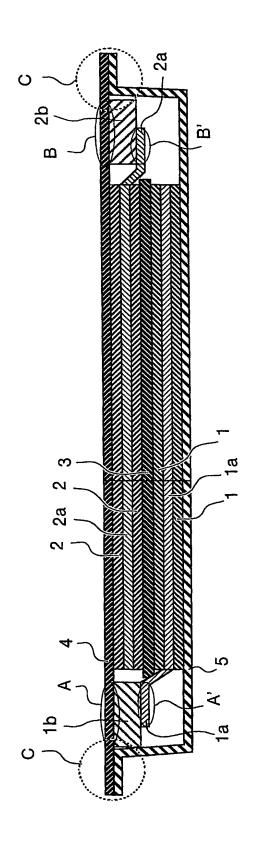




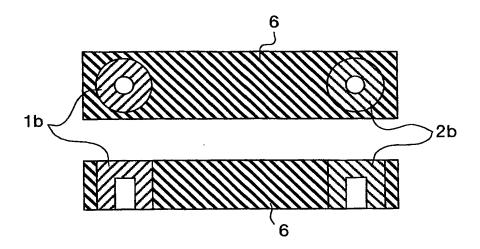
【図10】



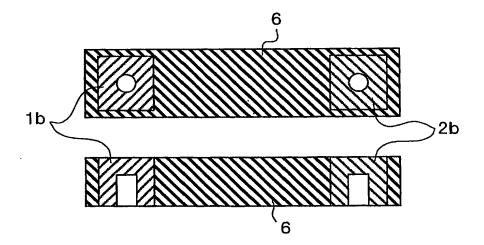




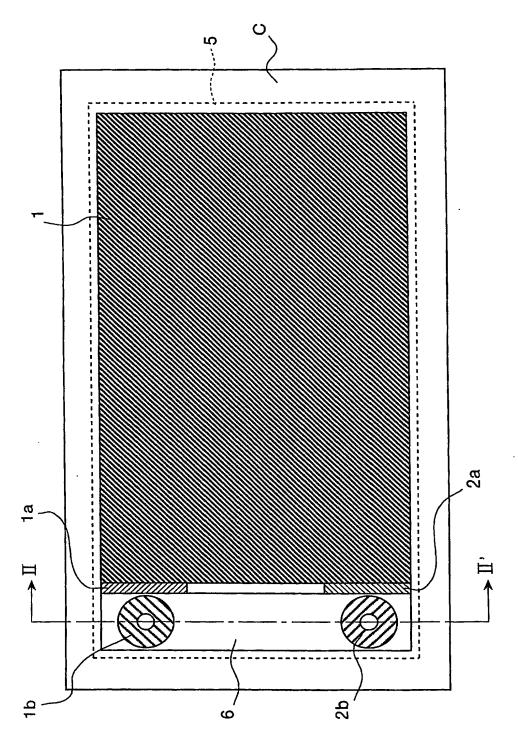




【図13】

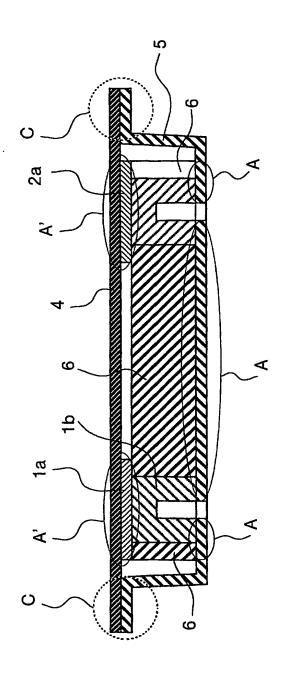




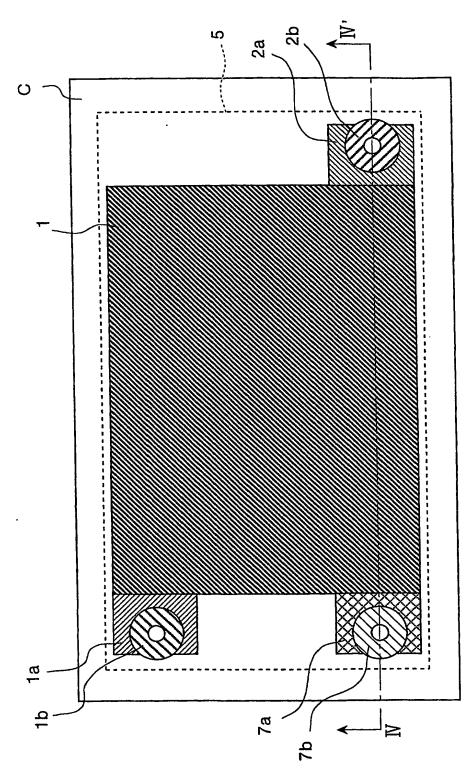


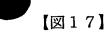


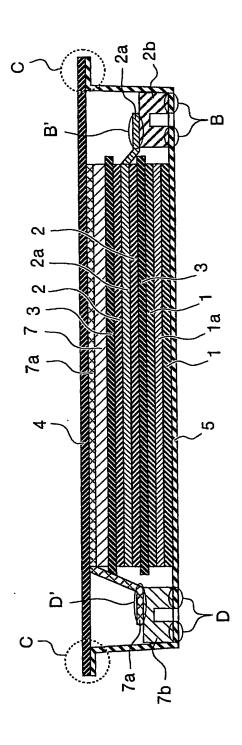
【図15】

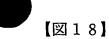


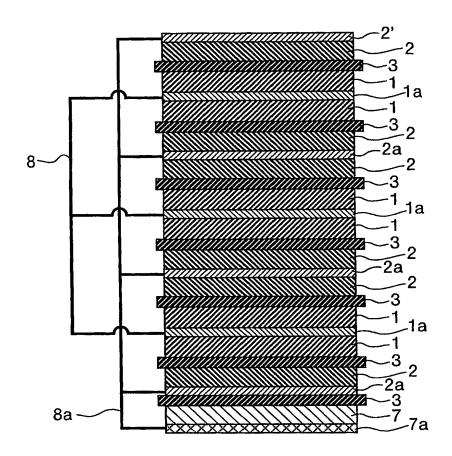




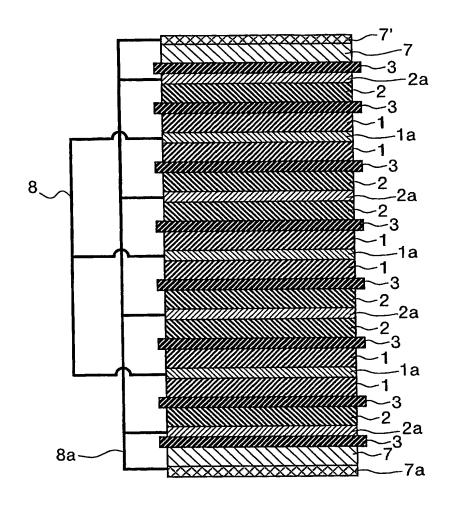




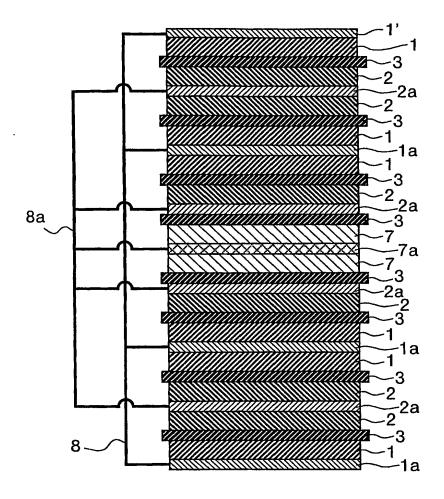




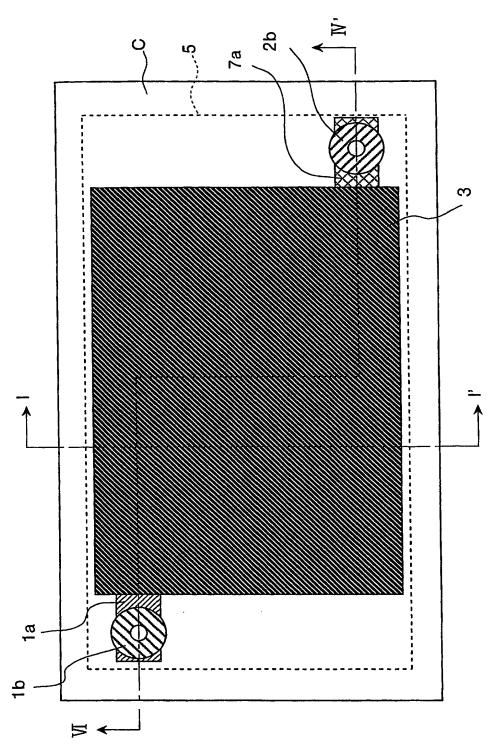




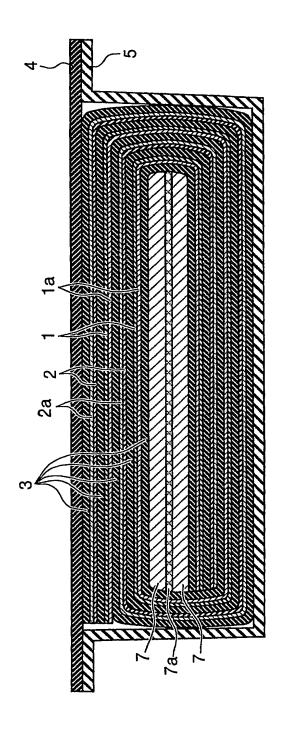






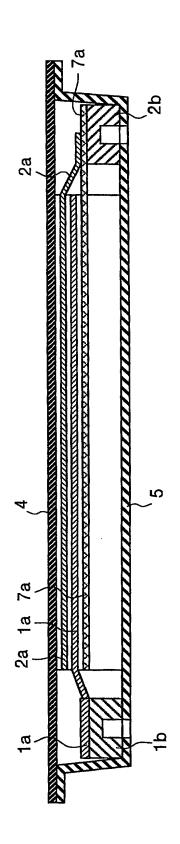




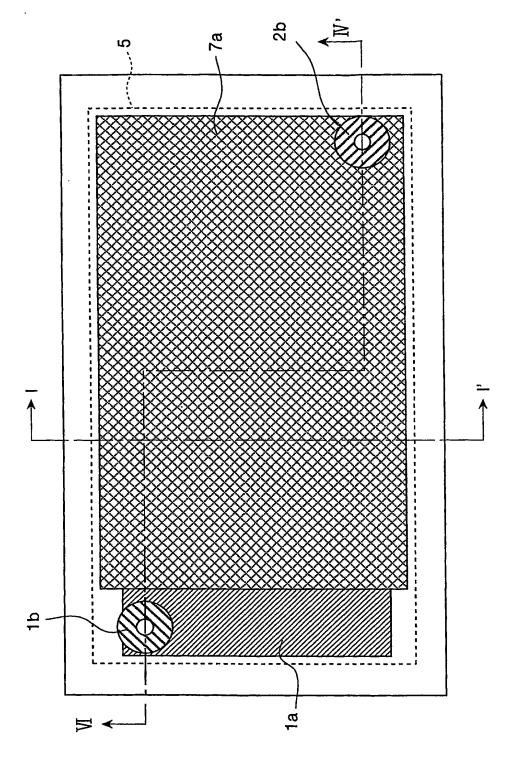




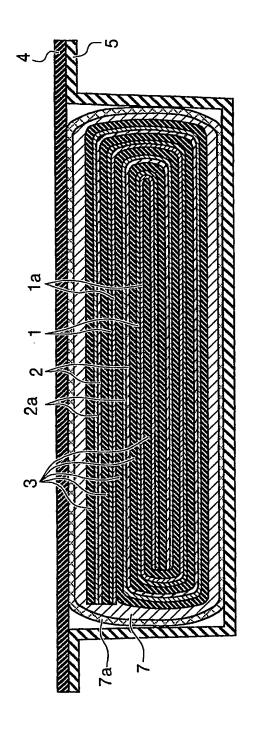
【図23】





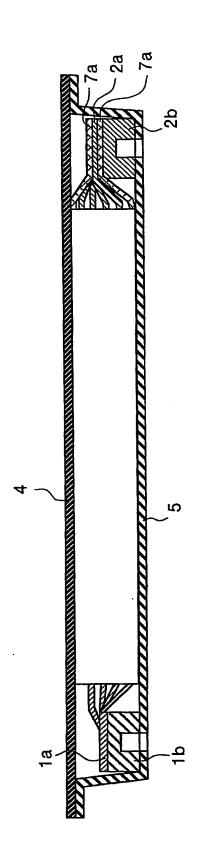




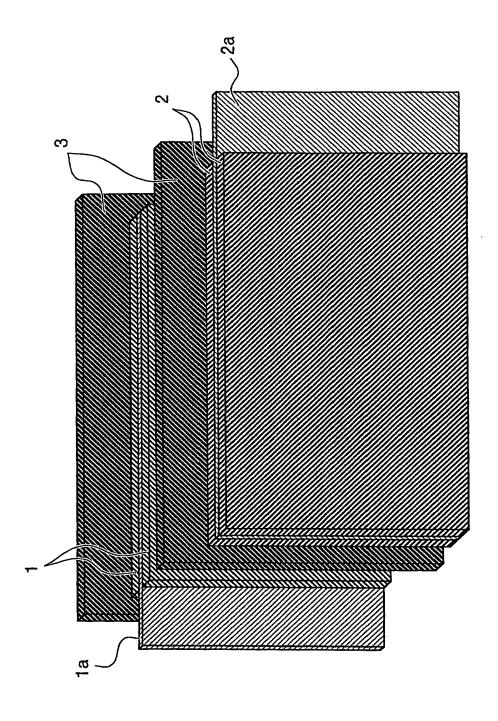




【図26】

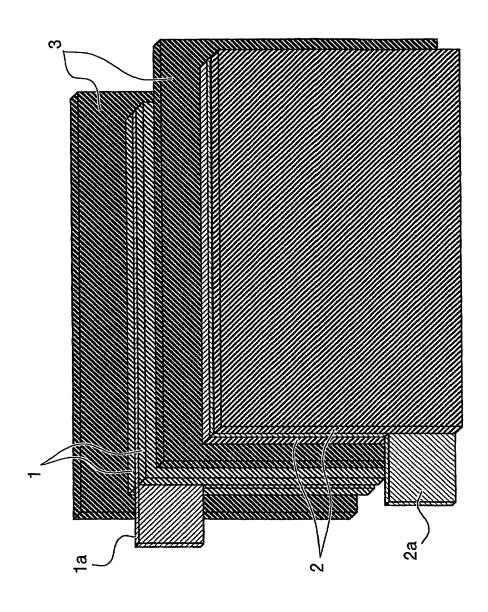






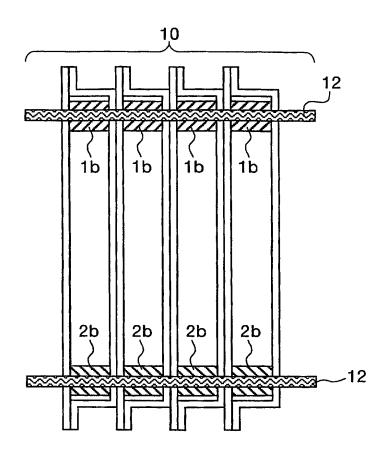


【図28】

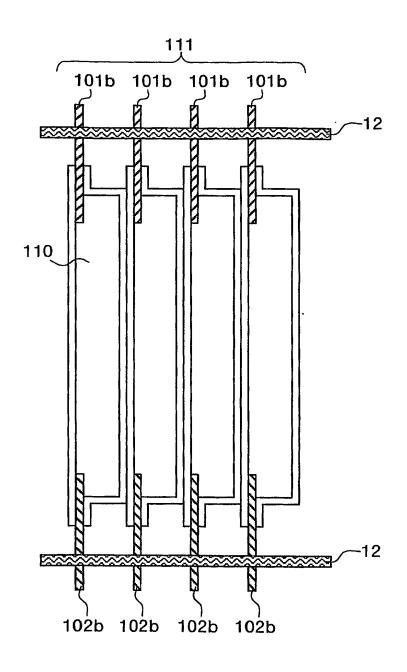




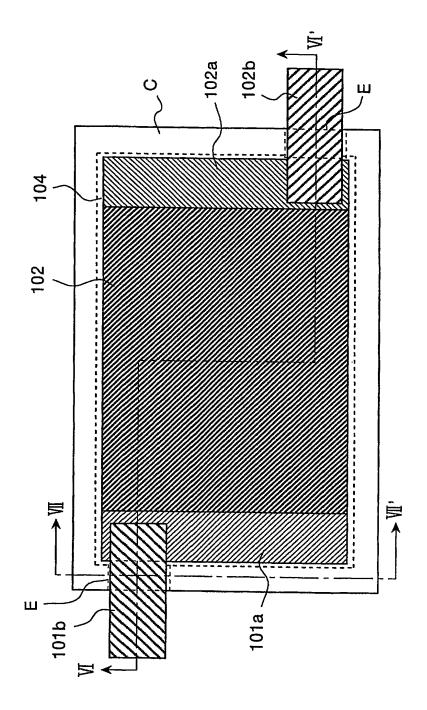
【図29】



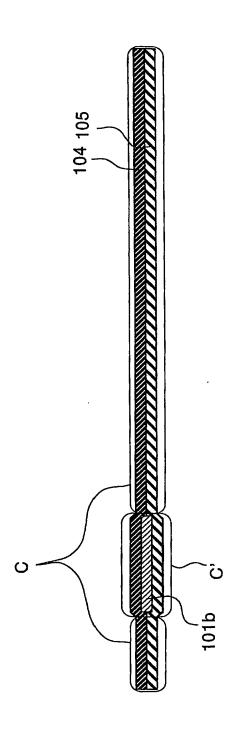


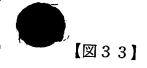


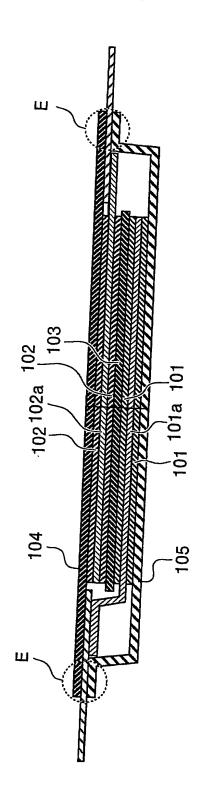














【書類名】

要約書

【要約】

【課題】 外装フィルムによる気密性が高く、高エネルギー密度を有するフィルム型の蓄電装置を提供する。

【解決手段】 少なくとも1対の正極および負極を備える蓄電体と、前記正極および負極の外部への接続端子とを備え、前記接続端子の一部を露出させて、少なくとも一部がシールされている外装フィルムで蓄電体を密封したフィルム型蓄電装置で、前記接続端子の露出部が非シール部に配置した。

【選択図】 なし



特願2002-375453

出願人履歴情報

識別番号

[000000952]

1. 変更年月日 [変更理由] 住 所 氏 名

2001年 1月 4日 名称変更 東京都墨田区墨田五丁目17番4号 カネボウ株式会社